Beiträge zur Kenntniss der Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf geschmolzenes Chlorzink, Chlorcadmium und Chlornickel.

Chemische

Inaugural-Dissertation

welche mit Genehmigung der

Philosophischen Facultät der Universität Breslau

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

Freitag, den 27. April 1883, Vorm. 11 Uhr

in der Aula Leopoldina

gegen die Herren Opponenten

Dr. phil. **Julius Schiff**

und

Th. Tournier,

Assistent am chemischen Universitäts-Laboratorium

öffentlich vertheidigen wird

Carl Olbricht.

Breslau.

Breslauer Genossenschafts-Buchdruckerei, Eingetr. Gen.,

Ursulinerstrasse Nr. 1.

Seinem geliebten Vater

in Ehrfurcht und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543119_0042

Einleitung.

Bei Silber und Quecksilber, bei letzterem sowohl wenn es als Oxydul, als auch wenn es als Oxyd auftritt, sind interessante, dem Chlorammon ähnliche Verbindungen constatirt worden der Art, dass diese Metalle je nach ihrer Werthigkeit ein oder zwei Atome Wasserstoff im Molecule des Chlorammons ersetzen. Uebergiesst man z. B. Calomel mit wässerigem Ammoniak, so färbt sich das weisse Calomel schwarz und geht in den Körper $NH_2 Hg_2 Cl$ über; dem entsprechend bildet das Quecksilberchlorid den sogenannten weissen Präcipitat $NH_2 Hg Cl$.

Es war noch nicht erschöpfend untersucht worden, ob auch ausser dem Quecksilber, wenn es zweiwerthig, andere zweiwerthige Metalle wie Zink, Cadmium etc. ähnliche Substitutionsproducte geben, und es erschien daher interessant, diese Frage zum Gegenstand einer Arbeit zu machen und experimentell zu beantworten.

Die bezüglich der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink bis jetzt vorhandenen Untersuchungen rühren von Persoz, Rud. Schindler, Robert Kane, Ritthausen, Marignac, George Davis, E. Priwoznik, E. Divers her; über die bei der Behandlung von Chlorcadmium mit Ammoniak entstehenden Producte haben sich Croft, Schüler und Ritter von Hauer verbreitet; endlich liegen von H. Rose und Erdmann Arbeiten vor, die von der Einwirkung von Ammoniak auf Chlornickel handeln.

Rud. Schindler: Hänle, Mag. der Pharm. Medic. III. Bd. 35, 36. Heidelberg 1831.

Robert Kane: Ann. de chim. et de phys. Bd. 72. Paris 1839. Recherche sur la nature et la composition des composés d'Ammoniaque par Rob. Kane VIII. pg. 290.

Persoz: Gmelin. V. Aufl., III. Bd. Heidelberg 1853. pg. 40.

E. Priwoznik: Pogg. Annalen Bd. 142 (52) 1871. pg. 467. Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin. IX. Jahrg. 1876. pg. 612.

George Davis: Chemical News. I. Jahrg. 1872. Bd. 25.

Die meisten der bis jetzt angestellten Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink wurden in der Weise ausgeführt, dass zu einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorzink Ammoniakflüssigkeit so lange zugesetzt wurde, bis der zuerst sich abscheidende Niederschlag wieder gelöst war, oder in der Weise, dass in die mit Ammoniak versetzte Solution von Chlorzink Ammoniakgas bis zur vollständigen Lösung des gebildeten Niederschlages geleitet wurde. Kane hat nach der zuerst angeführten Methode schliesslich einen Körper erhalten, dem er die Formel $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ giebt. Trocknete er die kleinen Kryställchen bei 150°, so verlor der Körper die Hälfte des Ammoniaks und das Wasser, und es hinterblieb als Rückstand ein weisses Pulver von der Formel $ZnCl_2 . 2NH_3$.

Lässt man die Mutterlaugen des als $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ bezeichneten Körpers langsam verdunsten, so scheiden sich nach Kane prismatische sternförmige Kryställchen aus, denen er die Formel $ZnCl_2 . 2NH_3 + \frac{1}{2} H_2O$ giebt.

Nach Ritthausen*) und Marignac aber scheidet sich dieses Salz auch in wasserfreien glänzenden rhombischen Krystallen aus der concentrirten ammoniakalischen Lösung von Chlorzink als $ZnCl_2 . 2NH_3$ aus.

Ferner soll dieses letztere Zinkchlorid-Ammoniak noch gebildet werden in den Leclanché'schen Elementen (Braunstein Kohle — Zink Salmiak), wo es nach E. Priwoznik die Zinkplatte mit kleinen Kryställchen überzieht.

*) Würtz, Dictionnaire de chimie 1878. Bd. 3 pg. 757.

George Davis, welcher dieselben Krystalle ebenfalls untersuchte, nachdem er sie vorher mit Wasser gewaschen hatte, wodurch sie ihre Durchsichtigkeit und Farblosigkeit verloren, beschreibt sie als $Zn(OH)_2 . NH_4 Cl$. Priwoznik widerlegte ihn jedoch in einer Entgegnung, in welcher er nachwies, dass die Krystalle durch Wasser zersetzt werden und in eine andere Verbindung übergehen. Letzterer beschreibt nun das Chlorzink-Ammoniak als perlmutterartige, an der Luft unveränderliche Lamellen. Er stimmt darin mit Kane überein, dass dieselben unter Abgabe der Hälfte des Ammoniaks zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, die beim Erkalten in eine gummiartige Masse übergeht, welche letztere sich in der Rothgluth unzersetzt destilliren lässt. Durch Wasser wird diese Verbindung nach Kane in der Weise zersetzt, dass der Körper $ZnCl_2 . 2NH_3$ in Lösung geht, während das Oxychlorid $ZnCl_2 . 6ZnO + 6H_2O$ als unlöslich zurückbleibt. — Diese Art der Zersetzung soll später Gegenstand der Discussion werden.

Unabhängig von allen vorhergehenden Untersuchungen über Ammoniak-Verbindungen des Chlorzinks hat E. Divers die fünffache Ammoniak-Verbindung erhalten $ZnCl_2 . 5NH_3 + H_2O$, indem er Chlorzink in concentrirter kalter Ammoniakflüssigkeit bis zur Sättigung auflöste, und dann in die Lösung einen Strom von Ammoniakgas leitete, bis es nicht mehr absorbirt wurde. Als sich ein krystallinischer Niederschlag zu bilden begann, verschloss er die Flasche, erwärmte sie allmälig bis zur Lösung des Niederschlages und liess erkalten. Die Krystalle, welche sich absetzten, verlieren an der Luft Ammoniak, werden undurchsichtig und zerfliessen schliesslich.

Persoz, weleher bis jetzt allein heisses trocknes Chlorzink mit Ammoniak behandelte, fand als Resultat seiner Analyse:

NH_3	17	. . . .	11,17%
$ZnCl_2$	135,2	. . . .	88,83%
			100,00

Die hieraus sich ergebende Formel ist $ZnCl_2 . NH_3$.

In nachstehender Arbeit sind trotz mehrfach wiederholter Operation des Einleitens von Ammoniakgas in Chlorzink andere Resultate erzielt worden, die sich unter sich aber ziemlich gleich blieben; und während nach dem Versuche von Persoz auf ein Molecul Chlorzink auch nur ein Molekul Ammoniak kommt, ist durch das unten geschilderte Verfahren erreicht worden, dass immer 2 Molecule Chlorzink mit 3 Moleculen Ammoniak verbunden waren.

Mit den Zersetzungsproducten (basischen Verbindungen) des Chlorzinks mit Wasser und Zinkoxyd hat sich Schindler, mit denjenigen des Chlorzink-Ammoniaks mit Wasser, wie bereits erwähnt, Kane besonders beschäftigt. Ersterer stellte folgende dar:

$2ZnCl_2 + 3H_2O$; $3ZnO . ZnCl_2 + 2H_2O$; $9ZnO . ZnCl_2 + 3H_2O$.

Kane ordnete die von ihm dargestellten in folgender Weise an:

A. $ZnCl_2 + ZnO. + 2ZnO + 4H_2O$
$2ZnCl_2 + ZnO + 2ZnO + 8H_2O$ } Hydrate von $ZnCl_2 + 3ZnO$.

B. $ZnCl_2 + 6ZnO + 8H_2O$
$2ZnCl_2 + 6ZnO + 12H_2O$
$3ZnCl_2 + 6ZnO + 20H_2O$ } Hydrate von $ZnCl_2 + 6ZnO$.

C. $ZnCl_2 + 9ZnO + 8H_2O$
$2.ZnCl_2 + 9ZnO + 28H_2O$ } Hydrate von $ZnCl_2 + 9ZnO$.

A. Einwirkung von Ammoniak auf geschmolzenes Chlorzink.

I. Das Einleitungsproduct.

Reines, noch warmes Chlorzink wurde zur Vermeidung der Wasseranziehung in eine heisse Retorte gebracht. Nachdem dieselbe sodann bei geöffnetem Tubulus erwärmt worden war, um die in ihr enthaltene Luft entweichen zu lassen, wurde der Tubulus durch einen einmal durchbohrten Kork, durch welchen ein Glasrohr in das Chlorzink bis nahe an den Boden der Retorte führte, geschlossen. Durch Erwärmen wurde das Chlorzink vollständig geschmolzen und dann ein langsamer Strom von Ammoniak in die geschmolzene Masse geleitet. Letzteres wurde aus einer 30procentigen Lösung von Ammoniak entwickelt, und, um es zu trocknen, zuerst durch eine leere U-förmige Glasröhre, sodann durch einen mit Aetzkalk gefüllten Cylinder geleitet. Um bei ungenügendem Zutritt von Ammoniakgas ein plötzliches Zurücksteigen in den mit Kalk gefüllten Cylinder zu vermeiden, wurde noch eine leere, vollkommen trockne Woulff'sche Waschflasche zwischen dem Kalkcylinder und der Retorte eingeschaltet, welche im Falle des Zurücksteigens das geschmolzene Chlorzink aufnehmen konnte.

Der Hals der Retorte war mit einer eng anschliessenden Vorlage verbunden, durch deren Tubulus ein Glasrohr in einen zweiten Kalkcylinder führte, um die Diffusion feuchter atmosphärischer Luft zu vermeiden. Aus dem Kalkcylinder führte endlich ein langes Glasrohr an den oberen Rand eines mit Salzsäure gefüllten Becherglases, so zwar, dass die Glas-

röhre bis direct über den Spiegel der Säure reichte, ohne einzutauchen, zum Zweck der Absorption des überschüssig entweichenden Ammoniaks.

Das Einleiten wurde bei dem Chlorzink acht Mal ausgeführt, und waren die dabei beobachteten Vorgänge bis auf geringe Abweichungen im Allgemeinen dieselben. Das Chlorzink schmolz zu einer farblosen, halbklaren, syrupdicken Flüssigkeit und wurde während des ganzen Processes in diesem Zustande erhalten. Während des Einleitens von Ammoniakgas wurde die Schmelze schwarz und undurchsichtig, wobei der grösste Theil des Ammoniaks vom Chlorzink absorbirt wurde. Nach etwa anderthalbstündigem Einleiten des Ammoniaks aber wurde die Schmelze heller, etwa dunkelgrau, und nach weiteren zwei Stunden färbte sie sich braun, und zwar bei den verschiedenen Malen des Einleitens auch in verschiedenen Nuancen, heller oder dunkler, und diese Farbe blieb unverändert, wie lange auch das Einleiten des Gases noch fortgesetzt wurde, was in der Regel noch 2—3 Stunden hindurch stattfand.

Gleichzeitig wurde bei Beginn des Einleitens das Aufsteigen dichter weisser Nebel aus der Schmelze bemerkt, die sich in den kälteren Theilen der Retorte als weisses, feines Sublimat absetzten. Als später die Temperatur soweit gemässigt wurde, dass das Chlorzink gerade im Schmelzen erhalten wurde, traten die weissen Nebel nur wenig, fast gar nicht mehr auf. Diese Erscheinung kann nur darin ihren Grund haben, dass, als die Temperatur auf einen bestimmten Grad gesunken war, das geschmolzene Chlorzink das Ammoniakgas fast vollständig absorbirte, während bei der früheren höheren Temperatur sich eine Verbindung des Ammoniaks mit Chlorzink bildete, welche sich aber sogleich verflüchtigte.

Als nach dem Auftreten der braunen Farbe in der Schmelze noch weitere drei Stunden Ammoniakgas eingeleitet worden war, ohne eine Aenderung der Farbe zu veranlassen und ohne weiter absorbirt zu werden, wurde der Process als beendigt angesehen und das Einleiten des Gases unterbrochen. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu einem festen, sehr

hygroskopischen Körper. Es wurde daher, nachdem die Temperatur auf etwa 100° gesunken war, die Retorte zerschlagen und die Glasstücke mit den daran hängenden Theilen des Präparates in einem vorher erwärmten, gut schliessenden Glasgefässe aufbewahrt.

Gemäss einer in Graham-Otto's Handbuch der Chemie gemachten kurzen Angabe über das beim Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Chlorzink entstandene Product sollte dasselbe ein gelber Körper sein. Obgleich nun die erwähnte Operation, wie schon bemerkt, acht Mal vorgenommen wurde, und obgleich dieselbe einige Male bei nicht grossen Quantitäten Chlorzink (50—75 gr.) einen ganzen Tag hindurch fortgesetzt wurde, ist das in Graham-Otto's Lehrbuch angegebene Product in Gestalt eines gelben Körpers niemals erhalten worden. Die dargestellten Präparate waren dagegen immer hellbraun bis dunkelbraun gefärbt. In dem Chlorzink wurde einmal eine unbedeutende Menge von Eisen gefunden; in allen anderen Fällen konnten nie Spuren von Eisen oder irgend einer anderen Verunreinigung nachgewiesen werden; der geringe, nur einmal constatirte Eisengehalt kann also nicht die dunklere Färbung der dargestellten Präparate veranlasst haben. Kurz nach dem Erkalten roch die Schmelze stark nach Ammoniak; beim Liegen an der Luft aber verschwand dieser Geruch sehr bald, und auch das Aeussere des Körpers wurde durch die Aufnahme von Wasser aus der Luft vollständig verändert; die bräunliche Farbe ging in grau über, später wurde das Präparat farblos, an den Rändern schwach durchscheinend. Bei Luftabschluss aufbewahrt, zeigte der Körper eine ziemlich bedeutende Härte, er konnte nur schwer zerkleinert werden. Betreffs seiner Löslichkeit wurde festgestellt, dass er sich in den Mineralsäuren, in Essigsäure, Ammoniak und Kalilauge leicht löste, dagegen nicht in Alkohol und Aether.

Mit Wasser zersetzt er sich unter Abscheidung weisser Flocken, die sich schnell absetzen und in Säuren und Alkalien leicht löslich sind. Die Zusammensetzung aller Präparate war eine übereinstimmende, auch wenn sie sich durch ver-

schiedene Nuancen in der Farbe unterschieden. Die qualitative Untersuchung des Körpers ergab, dass er Zink, Chlor und Ammoniak enthielt.

Zur Bestimmung des Zinks wurde die Substanz in wenig Salpetersäure gelöst und erwärmt. Die heisse Lösung wurde durch kohlensaures Natron gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen, bis das Waschwasser mit salpetersaurem Silber sich nicht mehr trübte. Der getrocknete Niederschlag wurde nach Hinzufügen der Filterasche und unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure in einem Porcellantiegel zuerst langsam erwärmt, später geglüht, und der Tiegel, nach dem Erkalten im Exsiccator, gewogen.

Zur Bestimmung des Chlors wurde eine abgewogene Menge der Substanz in Salpetersäure gelöst, salpetersaures Silber zugesetzt und die Lösung auf ca. 70° erwärmt. Der Niederschlag von Chlorsilber wurde nach 24stündigem Stehen im dunkeln Raume abfiltrirt, bei Lichtabschluss mit einer Mischung von Wasser und verdünnter Salpetersäure vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Nach Hinzufügen der Filterasche und Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure und Salzsäure wurde das Chlorsilber im Porcellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt und, nach dem Erkalten im Exsiccator, gewogen.

Zur Bestimmung des Ammoniaks wurde die Substanz kochend mit Kalilauge behandelt, das Ammoniak in einer bekannten überschüssigen Menge Normalsalzsäure aufgefangen und durch Zurücktitriren des Ueberschusses der Säure mit Normalkalilauge die Menge des Ammoniaks festgestellt. Es wurde, wie folgt, verfahren:

Eine abgewogene Menge der Substanz wurde in einen Siedekolben gebracht, der am Halse mit einem seitlichen Abflussrohr versehen war. Die obere Oeffnung des Kolbens war durch einen Kork verschlossen, durch welchen eine mit Kalilauge gefüllte und durch einen Quetschhahn verschliessbare Trichterröhre bis nahe auf den Boden des Kolbens führte. Das am Halse befindliche seitliche Abflussrohr stand in Verbindung mit dem einen Schenkel einer U-förmigen Kugel-

röhre, auf deren anderem Schenkel luftdicht eine mit Glasperlen gefüllte Glasröhre aufgesetzt war, welche ihrerseits mit einer Luftpumpe verbunden werden konnte. Die abgemessene Menge Normalsäure wurde durch die Glasperlen in die Kugelröhre gegossen und mit Lackmus gefärbt.

Nachdem der Apparat zusammengestellt, wurde die Substanz unter gleichzeitigem langsamen Zufluss von Kalilauge im Siedekolben erwärmt. Es entstand zuerst ein weissgelblicher Niederschlag, der sich aber bei weiterem Zusatz von Kalilauge im Ueberschusse derselben löste. Nach vollständigem Zufluss der Kalilauge wurde der Quetschhahn der Trichterröhre geöffnet und der Inhalt des Kolbens einige Zeit im Sieden erhalten unter gleichzeitigem langsamen Durchsaugen von Luft vermittelst einer Wasserluftpumpe. In der Luft des Siedekolbens liess sich dann in den meisten Fällen nach dem Oeffnen durch Curcumapapier kein Ammoniak nachweisen. Nach sorgfältigem Abspritzen der Glasperlen wurde der Inhalt der Kugelröhre in ein Becherglas gebracht und mit Normallauge (1 ccm. = 0,017 gr. Ammoniak) zurücktitrirt. Bei der Analyse von drei zu verschiedenen Zeiten durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Chlorzink erhaltenen Körpern wurden nachstehende Resultate erhalten:

a. 2 Analysen: α und β.

Zink-Bestimmung.

α. 0,472 gr. Substanz gaben 0;244 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,196 gr. Zn oder 41,53 % Zn

β. 0,432 gr. Substanz gaben 0,224 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,179 gr. Zn oder 41,43 % Zn

Chlor-Bestimmung.

α. 0,274 gr. Substanz gaben 0,467 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,1155 gr. Cl oder 42,15 % Cl

β. 0,456 gr. Substanz gaben 0,774 gr. AgCl,
diese entsprechen 0,1914 gr. Cl oder 41,02 % Cl

Ammoniak-Bestimmung.

α. 0,865 gr. Substanz verbrauchten 8,1 ccm. Normalsäure; diese entsprechen 0,1377 gr NH_3 oder 15,91% NH_3.

β. 0,721 gr. Substanz verbrauchten 6,8 ccm. Normalsäure; diese entsprechen 0,1156 gr. NH_3 oder 16,03% NH_3.

b. 1 Analyse:

0,585 gr. Substanz gaben 0,293 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,235 gr. Zn oder 40,17% Zn

0,822 gr. Substanz gaben 1,3585 gr. AgCl,
diese entsprechen 0,336 gr. Cl oder 40,87% Cl

1,248 gr. Substanz verbrauchten 11,5 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,1955 gr. NH_3 oder 15,66% NH_3

96,70%
Verlust = 3,3 %
100,00

c. 1 Analyse:

0,989 gr. Substanz gaben 0,492 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,395 gr. Zn oder 39,94% Zn

0,989 gr. Substanz gaben 1,6465 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,407 gr. Cl oder 41,15% Cl

1,264 gr. Substanz verbrauchten 11,3 ccm. Säure;
diese entsprechen 0,1921 gr. NH_3 oder 15,18% NH_3

96,27%
Verlust = 3,73%
100,00

Bei der Analyse der Körper b. und c. zeigte sich ein Gewichtsverlust von über 3 Procent. Dies erklärt sich dadurch, dass der Körper beim Entfernen von den Glassplittern der Retorte, sowie beim Abwägen Wasser anzog, dessen Menge durch Trocknen bei 100° nicht ermittelt werden konnte, weil bei dieser Temperatur der Körper bereits stark Ammoniak entwickelte. Eine bei 50° vorgenommene Gewichtsverlustbestimmung ergab für den Körper b. einen Ge-

wichtsverlust von 2,8 %; für den Körper c. einen solchen von 3,21 %. Bei dieser Temperatur wurde eine Entwickelung von Ammoniak noch nicht wahrgenommen. Diese Zahlen stimmen mit denjenigen bei der Analyse ermittelten Verlustprocenten (3,3 und 3,7) nahezu überein, und da sie bei einer Temperatur von 50° ermittelt wurden, wo eine Zersetzung des Körpers noch nicht eintrat, so ist die Annahme erlaubt, dass das aufgenommene Wasser nicht chemisch gebunden in dem Körper gewesen sei. Berechnet man auf Grund dieser Annahme unter Vernachlässigung des Wassers die einzelnen Gewichtsmengen bei b. und c. auf 100, so erhält man folgende Resultate:

	b.	c.	a.
41,54 %	Zn	41,48	41,48
42,26 %	Cl	42,74	42,08
16,19 %	NH	15,76	15,97
99,99 %		99,98 %	99,53 %

Wie aus diesen Analysen ersichtlich, zeigen die verschiedenen, durch mehrstündiges Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Chlorzink erhaltenen Körper constante Zusammensetzung. Es verhalten sich die Mengen

$Zn : Cl : NH_3$ wie $0{,}64 : 1{,}20 : 0{,}94$ oder $2 : 4 : 3$

und als Formel würde sich demnach für den Körper ergeben:

$$2\,Zn\,Cl_2 \,.\, 3\,NH_3.$$

Berechnet man auf Grund dieser Formel die einzelnen Procentsätze, so erhält man:

Berechnet:	Gefunden: a.	c.	b.
40,24 % Zn	41,48 %	41,48 %	41,54 %
43,96 % Cl	42,08 %	42,74 %	42,26 %
15,78 % NH_3	15,97 %	15,76 %	16,19 %
99,98	99,53 %	99,98 %	99,53 %

Auch die anderen Einleitungsproducte, welche auf dieselbe Weise erhalten worden waren, zeigten mit den hier angegebenen Analysen übereinstimmende Resultate. Der Nachweis wurde dadurch geliefert, dass, als das eine Mal das Einleitungsproduct auf seinen Gehalt an Chlor, das andere

Mal ein zweites Einleitungsproduct auf seinen Gehalt an Zink etc. untersucht wurde, immer mit den hier angeführten übereinstimmende Resultate bis auf unwesentliche Abweichungen erhalten wurden.

Es ist daher die Annahme berechtigt, dass man immer den Körper $2\,ZnCl_2 . 3\,NH_3$ als Einleitungsproduct erhält, wenn das Einleiten von Ammoniakgas in geschmolzenes Chlorzink in der hier geschilderten Weise ausgeführt wird.

Es muss hier auf die in der Einleitung angezogene Arbeit von Persoz hingewiesen werden, über deren Resultate Gmelin (V. Aufl., III. Bd. 1853, p. 40) schreibt:

„Nach Persoz absorbirt Chlorzink in der Hitze Ammoniak und zwar ½ Atom.

NH_3	17	11,17 %
$ZnCl_2$	135,2	88,83 %
		100,00.“

Dem Körper würde demnach die Formel $ZnCl_2 . NH_3$ zukommen.

Ferner hat E. Divers auf nassem Wege die fünffache Ammoniak-Verbindung des Chlorzinks erhalten, nämlich $ZnCl_2 . 5\,NH_3 + H_2O$, während Kane auf ähnliche Weise die Verbindung $ZnCl_2 . 4\,NH_3 + H_2O$ dargestellt hat.

Auf Grund der hier ausgeführten Untersuchungen muss aber angenommen werden, dass, wenn der Einleitungsprocess unter den hier geschilderten Bedingungen vorgenommen und genügend lange Zeit fortgesetzt wird, dann als Resultat die Verbindung $2\,ZnCl_2 . 3\,NH_3$ erhalten wird.

II. Untersuchung des bei der Sublimatbildung gebliebenen Rückstandes.

Wie bereits Seite 6 geschildert worden, zeigten sich während des Einleitens des Ammoniakgases in geschmolzenes Chlorzink bei grosser Hitze weisse Nebel, die fast ganz verschwanden, als die Temperatur soweit gemässigt worden war, dass das Chlorzink gerade noch im Schmelzen erhalten wurde. Da Chlorzink als solches sehr schwer flüchtig ist, und da die

Nebel erst auftraten, als Ammoniak in dasselbe geleitet wurde, so kam es darauf an, zu untersuchen, ob sich eine Verbindung von Chlor mit Ammoniak, oder von Chlorzink mit Ammoniak verflüchtigte. Um dies zu prüfen, wurde zunächst eine kleine Menge des Einleitungsproductes im Reagensglase erhitzt. Die qualitative Untersuchung des sich spärlich abscheidenden Sublimates ergab, dass der Körper Chlor, Zink und Ammoniak enthielt. Um für die Gewichtsbestimmung genügende Quantitäten des Sublimates zu erhalten, wurden jetzt grössere Mengen der gewonnenen Einleitungsproducte in einer Retorte erhitzt. Der Körper schmolz, entwickelte bei weiterem Erhitzen reichlich Ammoniak und weisse Nebel und kam bei Rothglut ins Sieden, zu welcher Zeit die Entwickelung des Sublimates am stärksten war; letzteres setzte sich in der durch nasse Tücher gekühlten Vorlage als feiner Ueberzug an. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, als der geschmolzene Körper noch die Bewegung des Siedens zeigte; als dieselbe aufhörte, war auch die Entwickelung weisser Nebel nicht mehr wahrnehmbar, und erst als die Temperatur noch bedeutend gesteigert wurde, traten nach längerem Erhitzen wieder weisse Nebel auf. Da zu vermuthen war, dass der jetzt sublimirende Körper eine andere Zusammensetzung hatte, als der zuerst sublimirte, so wurde eine andere Vorlage genommen. Das in ihr sich absetzende Sublimat, welches sich bildete, ohne dass der erhitzte Körper die Bewegung des Siedens zeigte, wurde qualitativ untersucht; er zeigte sich zum grössten Theile aus Chlor und Zink bestehend, während Ammoniak nur noch spurenweise in demselben enthalten war. Dieser zweite sublimirende Körper war demnach, abgesehen von einer sehr geringen Menge Ammoniak, nur Chlorzink, welches bei sehr hoher Temperatur ebenfalls flüchtig ist. Die Untersuchung des Rückstandes in der Retorte führte zu nachstehenden Resultaten:

2 Analysen α. und β.

α. 0,736 gr. Substanz gaben 0,452 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,3627 gr. Zn oder 49,27 % Zn

49,27 %

0,736 gr. Substanz gaben 1,421 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,351 gr. Cl oder 47,69 % Cl
2,846 gr. Substanz verbrauchten 1,2 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,0204 gr. NH_3 oder 0,71 % NH_3

97,67 %

β. 0,727 gr. Substanz gaben 0,446 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,358 gr. Zn oder 49,24 % Zn
0,727 gr. Substanz gaben 1,384 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,342 gr. Zn oder 47,04 % Cl
2,846 gr. Substanz verbrauchten 1,2 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,0204 gr. NH_3 oder 0,71 % NH_3.

96,99 %

Beim Trocknen des Körpers bei 100° konnte noch kein Gewichtsverlust constatirt werden, sondern erst bei 120 bis 130°, der im ersten Falle 1,3 %, im zweiten 1,9 % betrug. Demnach musste das Wasser schon chemisch gebunden in dem Körper sein, indem es einen Theil des Einleitungsproductes $2ZnCl_2 . 3NH_3$ zersetzte und damit Zinkoxydhydrat bildete: $2ZnCl_2 . 3NH_3$ kann nämlich aufgefasst werden als $ZnCl_2 . NH_3 + ZnCl_2 . 2NH_3$; der zweite Körper würde sich dann mit Wasser in ungefähr folgender Weise umsetzen:

$$ZnCl_2 . 2NH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl.$$

Die sich daraus ergebende Berechnung ist denn auch lediglich eine Bestätigung dieser Annahme. Zwischen Zink, Chlor und Ammoniak stellt sich nach obigen Procentsätzen das Verhältniss wie:

$$Zn : Cl : NH_3 = 0{,}758 : 1{,}343 : 0{,}042 = 18 : 32 : 1.$$

Sollte das Zink sämmtlich als Chlorzink in der Verbindung sein, so müsste das Verhältniss von $Zn : Cl = 18 : 36$ sein. Da aber die 32 Theile Chlor nur mit 16 Theilen Zink zu Chlorzink vereinigt sein können, mit welchem dann noch der eine Theil Ammoniak zu Chlorzink-Ammoniak vereinigt sein muss, so können die zwei noch übrigen Theile Zink nur als Zinkoxydhydrat in dem Körper vorhanden sein.

Als Chlorzink, Zinkoxydhydrat und Ammoniak aufgefasst, würde die Zusammensetzung des Körpers in Procenten ausgedrückt sich folgendermassen gestallten:

$$\begin{array}{l} 91{,}00\ \%\ ZnCl_2 \\ 8{,}28\ \%\ Zn(OH)_2 \\ \underline{0{,}71\ \%\ NH_3} \\ 99{,}99\ \% \end{array}$$

Die Bestimmung des Zinks und Chlors wurde bei beiden Analysen jedesmal aus ein und derselben Menge angewandter Substanz vorgenommen, um eine weitere Controle für die Genauigkeit der Analyse zu haben.

Kane sagt in seinen Untersuchungen, dass man beim Glühen des Chlorzink-Ammons $ZnCl_2.2NH_3$ einen Körper von der Formel $ZnCl_2.NH_3$ erhielte, der eine gelbliche gummiartige Masse darstelle, die sich unzersetzt destilliren lässt. Es ist schon mehrfach darauf hingewiesen worden, welche hohe Temperatur erforderlich war, um die Entwickelung des Sublimates zu bewirken, so dass die Flammen von drei Bunsen'schen Gasbrennern, mit denen die Retorte erhitzt wurde, nicht ausreichten, sondern dass erst bei Anwendung der Müncke'schen Lampe und zweier Bunsen'scher Brenner eine genügende Entwickelung von Sublimat bewirkt werden konnte, während bei der Darstellung des Einleitungsproductes die Temperatur gerade nur soweit gesteigert wurde, als nothwendig war, um das Chlorzink im Schmelzen zu erhalten. Wurde das Einleitungsproduct aber soweit erhitzt, bis eine reichlichere Menge von Sublimat gebildet wurde, so fand eine Zersetzung des ersteren in der Weise statt, dass Chlorzink-Ammon als Sublimat ausgeschieden und Ammoniak frei wurde, während Chlorzink als solches zurückblieb. Der Vorgang findet daher ungefähr nach folgender Gleichung statt:

$$2ZnCl_2.3NH_3 = ZnCl_2.2NH_3 + ZnCl_2 + NH_3.$$

Es ist aber nicht möglich gewesen, einen Körper $ZnCl_2.NH_3$, der nach Kane bei Rothgluth unzersetzt destilliren soll, im Einleitungsproduct oder im Sublimat nachzuweisen. Ob Kane in Wirklichkeit einen solchen Körper erhalten hat, muss dahin-

gestellt bleiben, da er eigene vollständige Analysen nicht anführt, sondern sich nur auf die Analogie mit von ihm dargestellten Kupfersalzen stützt.

III. Das Sublimat.

Unter II. war bereits bemerkt worden, dass sich beim Erhitzen des Einleitungsproductes I. weisse Nebel entwickelten, die sich in den kälteren Theilen der Retorte als weisses Sublimat absetzten. Dasselbe wurde sorgfältig mit dem Glasstabe abgelöst und in einer luftdicht verschliessbaren Glasflasche aufbewahrt. Die Darstellung des Sublimates wurde mehrere Male vorgenommen; immer erschien dasselbe als feines weisses stark hygroskopisches Pulver, das mehr oder weniger nach Ammoniak roch, wie auch während seiner jedesmaligen Darstellung starker Geruch nach Ammoniak wahrgenommen wurde. Die Untersuchung des zuerst dargestellten Sublimates auf seinen Gehalt an Zink, Chlor und Ammoniakgas ergab folgendes Resultat.

2 Analysen α und β.

α. 0,370 gr. Substanz ergaben 0,1213 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,0973 gr. Zn oder 26,29 % Zn.

0,358 gr. Substanz ergaben 0,715 gr. AgCl,
diese entsprechen 0,1769 gr. Cl oder 49,41 % Cl.

0,867 gr. Substanz verbrauchten 12 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,204 gr. NH_3 oder 23,52 % NH_3.

99,22 %

β. 0,605 gr. Substanz gaben 0,197 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,158 gr. Zn oder 26,11 % Zn

0,398 gr. Substanz gaben 0,792 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,196 gr. Cl oder 49,25 % Cl

0,657 gr. Substanz verbrauchten 9,1 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,1547 gr. NH_3 oder 23,54 % NH_3

98,90 %

Das Verhältniss von Zink zu Chlor und Ammoniak ist in der untersuchten Verbindung:

$$Zn : Cl : NH_3 = 2 : 7 : 7$$

und führt zu der Formel $2ZnCl_2 . 2NH_3 + 3NH_4Cl$. als einfachsten Ausdruck. Auf Grund dieser Formel würde sich dann die procentische Zusammensetzung des Körpers in folgender Weise gestalten:

	Gefunden:		
Berechnet:	α.		β.
25,93 % Zn	26,29 %	und	26,11 %
49,65 % Cl	49,41 %	„	49,25 %
23,77 % NH_3	23,52 %	„	23,54 %
0,59 % H	99,22 %		98,90 %
99,94 %			

Da in dem erhaltenen Körper das Verhältniss zwischen Zink, Chlor und Ammoniak wie 2 : 7 : 7 gefunden worden ist, so bleiben nach Abzug von 2 Moleculen Chlorzink-Ammoniak von der Formel $2ZnCl_2 . 2NH_3$ noch 3 Atome Chlor und 3 Molecule Ammoniak als Rest. Es ist nur möglich, dass diese beiden Körper zu Chlorammonium vereinigt in der untersuchten Substanz enthalten waren. Zur Bildung dieser drei Molecule Chlorammon fehlen dann aber noch 3 Atome Wasserstoff, denn Chlorammon hätte als solches nicht aus dem Einleitungsproduct sublimiren können, wenn dasselbe nur aus Chlorzink und Ammoniak bestanden hätte. Nun ist aber das Einleitungsproduct, wie seine Analysen b. und c. ergaben, stark hygroskopisch, und bei der Analyse des nach der Sublimation gebliebenen Rückstandes ergab sich, dass in demselben Zinkoxydhydrat vorhanden gewesen ist, welches sich nur durch Zersetzung mit Wasser nach der Gleichung:

$$ZnCl_2 . 2NH_3 + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl$$

gebildet haben kann.

Nachdem so das Auftreten von Chlorammon erklärt worden ist, wird auch leicht ersichtlich, dass bei den verschiedenen Darstellungen des Sublimates die Mengen des darin enthaltenen Chlorammons variiren mussten, je nach

dem Grade der Zersetzung des Chlorzink-Ammoniaks mit Wasser, d. h. die Menge des im Sublimat vorkommenden Chlorammons ist um so geringer, je kürzere Zeit das Einleitungsproduct I der feuchten Luft ausgesetzt war, und während die Formel des eben untersuchten Körpers

$$2ZnCl_2 . 2NH_3 + 3NH_4Cl$$

ist, müsste die Analyse in anderen Fällen, wo das Einleitungsproduct wenig oder garnicht mit feuchter Luft in Berührung kommt, ergeben, dass dann das Sublimat auch wenig oder gar kein Chlorammon mehr enthält, sondern nur aus Chlorzinkammon $ZnCl_2 . 2NH_3$ besteht.

Um daher zu untersuchen, ob die soeben ausgesprochene Ansicht, dass die im Sublimat vorkommenden Mengen von Chlorammon variabel seien und von der Berührung mit feuchter Luft herrühren, richtig sei, wurde frisch dargestelltes Einleitungsproduct I zur Gewinnung von Sublimat in der früher angegebenen Weise behandelt. Bei zweimaliger Darstellung des Sublimates erhielt man die beiden Körper, wie sie durch die Analysen b. und c. dargestellt sind.

b. 2 Analysen α und β.

α. 0,658 gr. Substanz gaben 0,297 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,238 gr. Zn oder 36,17 % Zn
0,676 gr. Substanz gaben 1,167 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,2887 gr. Cl oder 42,60 % Cl
0,658 gr. Substanz verbrauchten 8,3 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,1411 gr. NH_3 oder 21,44 % NH_3
100,21 %

β. 0,468 gr. Substanz gaben 0,211 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,169 gr. Zn oder 36,11 % Zn
0,468 gr. Substanz gaben 0,818 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,202 gr. Cl oder 43,16 % Cl
0,658 gr. Substanz verbrauchten 8,1 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,1377 gr. NH_3 oder 20,92 % NH_3
100,19 %

c. 2 Analysen α und β.

α. 0,505 gr. Substanz gaben 0,222 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,178 gr. Zn oder 35,24 % Zn
0,505 gr. Substanz gaben 0,905 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,2283 gr. Cl oder 44,31 % Cl
1,015 gr. Substanz verbrauchten 12,2 ccm. Normalsäure;
diese entsprechen 0,2074 gr. NH_3 oder 20,43 % NH_3
99,98 %

β. 0,526 gr. Substanz gaben 0,231 gr. ZnO;
diese entsprechen 0,185 gr. Zn oder 35,17 % Zn
0,526 gr. Substanz gaben 0,949 gr. AgCl;
diese entsprechen 0,2347 gr. Cl oder 44,62 % Cl
20,43 % NH_3
100,22 %

Berechnet man aus dem bei b. gefundenen Mittel die Formel, so gestaltet sich dieselbe aus dem zwischen Zink, Chlor und Ammoniak sich ergebenden Verhältnisse von $1 : 2{,}15 : 2{,}223 = 1 : 2{,}2 : 2$. zu: $5[ZnCl_2 . 2NH_3] + NH_4Cl$. Nach dieser Formel würde die Zusammensetzung des Sublimates sein:

Berechnet:	Gefunden: b.		c.	
35,97 % Zn	36,17	36,11	35,24	35,17
43,22 % Cl	42,60	43,16	44,31	44,62
20,80 % NH_3	21,44	20,92	20,43	20,43
99,99 %	100,21 %	100,19 %	99,98 %	100,22 %

Die früher ausgesprochene Ansicht, dass, je kürzere Zeit das Einleitungsproduct I mit der feuchten Luft in Berührung bleibt, dann auch die im Sublimat vorhandenen Chlorammon-Mengen geringere sind, ist demnach durch die ausgeführten Analysen b. und c., zu welchen das Einleitungsproduct sogleich nach seiner Darstellung benutzt wurde, bestätigt worden. Denn während durch die unter a. angeführte Analyse drei Molecule Chlorammon auf zwei Molecule Chlorzink-Ammon gefunden worden waren, ist in den letzten beiden Fällen nur ein Molecul Chlorammon auf fünf Molecule

Chlorzink-Ammon constatirt worden. Es muss demnach weiter geschlossen werden, dass, wenn es gelingen möchte, das Einleitungsproduct vollständig vor der Einwirkung feuchter Luft zu bewahren, dann auch die Bildung von Chlorammon gänzlich vermieden werden könnte. Das Sublimat würde dann ein reines Substitutionsproduct des Chlorammons darstellen, wie solche auch durch Einwirkung von Quecksilberverbindungen auf Ammoniak schon bekannt sind, jedoch mit dem Unterschiede, dass, während das Quecksilber in einem Molecul Chlorammon zwei Atome Wasserstoff vertritt, hier das Zink zwei Moleculen Chlorammon — wie dies auch beim Kupfer bekannt ist — je ein Atom Wasserstoff ersetzen würde.

Hier sei noch bemerkt, dass bei der Darstellung der unter b. und c. angeführten Körper die Temperatur so schnell als möglich zur Rothgluth gesteigert, während im ersten unter a. angeführten Falle die Temperatur langsamer erhöht worden war. Da Chlorammon ein leicht sublimirender Körper ist, so können die reichlichen, unter a. gefundenen Mengen desselben theilweise auch durch diesen Umstand erklärt werden.

Bis jetzt ist das reine Chlorzink-Ammoniak, also ohne Beimengungen von Chlorammon — $ZnCl_2 . 2NH_3$ — von Kane aus wässeriger Lösung erhalten worden, indem er den Körper, welcher aus einer mit Ammoniakflüssigkeit versetzten Chlorzink-Lösung auskrystallisirte, nämlich $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$, bei 150^0 trocknete.

Auch Ritthausen und Marignac (Würtz, Dictionnaire de chimie Bd. 3. 1878 p. 757) haben das reine Chlorzink-Ammon erhalten, indem sie die Mutterlaugen des zuerst erhaltenen Körpers $ZnCl_2 . 4NH_3 + H_2O$ langsam verdunsten liessen.

Endlich hat E. Priwoznik das Auftreten von Chlorzink-Ammon in den Leclanché'schen Elementen nachgewiesen.

Die Darstellung des Chlorzink-Ammons war aber noch nicht auf die hier ausgeführte Weise versucht worden.

Wenn nun auch zugegeben werden muss, dass die Darstellung vollständig reinen Chlorzink-Ammons dem Verfasser nicht ganz gelungen ist, da in dem erhaltenen Körper immer noch Mengen von Chlorammon nachgewiesen wurden, so ist

doch auf Grund der vorliegenden Untersuchungen die Annahme gerechtfertigt, dass, wenn sich die vollständige Abhaltung feuchter Luft ermöglichen liesse, aus dem Einleitungsproduct auch reines Chlorzink-Ammoniak auf die hier versuchte Weise dargestellt werden könnte.

IV. Untersuchung der bei Zersetzung mit Wasser aus dem Sublimat-Rückstande entstehenden Producte.

Auf Seite 14 war angenommen worden, dass, da im Sublimatrückstand mehr Zink vorhanden war, als der Zusammensetzung von der Formel $ZnCl_2$ entsprach, ein Theil des Zinks als Zinkoxydhydrat in dem Körper enthalten sei. War diese Annahme begründet, so musste beim Behandeln mit Wasser das Chlorzink in Lösung gehen, dagegen das Zinkoxydhydrat ungelöst zurückbleiben. Dies war in der That der Fall. Wasser löste den Rückstand zum grössten Theile zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit und liess nur eine geringe Menge Flocken von Zinkoxydhydrat zurück, welche kein Ammoniak und nur Spuren von Chlor enthielten, während in der Lösung nur Chlorzink mit Spuren von Ammoniak nachweisbar waren. Zum Zwecke der quantitativen Bestimmung wurde eine abgewogene Menge des Sublimatrückstandes mit Wasser gekocht und dann erkalten gelassen. Der ungelöst gebliebene Rückstand wurde auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter abfiltrirt und nach dem Trocknen bei 100° gewogen; sodann wurde der Rückstand durch Lösen in verdünnter Salpetersäure vom Filter entfernt, und in der früher angegebenen Weise der Gehalt an Zink und Chlor bestimmt. In ähnlicher Weise wurde mit dem Filtrat zur Feststellung des darin enthaltenen Zinks und Chlors verfahren. Da die Spuren noch darin enthaltenen Ammoniaks immer in Lösung gingen, so war eine dahin gehende Untersuchung nicht von Belang.

Das Ergebniss der Analyse war:

Angewandt: 2,608 gr. Sublimatrückstand.

Auf gewogenem Filter wurden an unlöslichem Rückstand erhalten: 0,198 gr. oder 7,59 %.

Hierin wurden gefunden: 0,145 gr. ZnO; diese entsprechen 0,116 gr. Zink oder 4,44 % des Ganzen.

Ferner: 0,097 gr. AgCl; diese entsprechen 0,024 gr. Chlor oder 0,91 % des Ganzen.

Im Gelösten wurden gefunden: 1,384 gr. ZnO; diese entsprechen 1,11 gr. Zink oder 42,56 % Zink.

Ferner: 5,011 gr. AgCl; diese entsprechen 1,2395 gr. Chlor oder 47,50 % Chlor. Demnach sind an Chlorzink in dem Körper enthalten 90,06 % gegen 91 %, die früher gefunden wurden.

Im Ungelösten würde sich als Verhältniss zwischen Zink und Chlor ergeben:

$$Zn : Cl = 0{,}0683 : 0{,}0239 = 6 : 2$$

und es kämen daher auf 1 Chlorzink 5 Zinkoxyd.

Im Gelösten stellt sich dagegen das Verhältniss zwischen Zink und Chlor fast genau wie 1 : 2 (0,654 : 1,337); es besteht also nur aus gelöstem Chlorzink.

Die Anwesenheit von Chlor im Ungelösten lässt sich aus der Beobachtung Schindler's erklären, welcher fand, dass beim Kochen von Chlorzink mit Zinkoxyd sich eine in Wasser schwer lösliche basische Chlorzink-Verbindung abscheidet.

Die Untersuchung der mit Wasser sich bildenden Zersetzungsproducte des Sublimatrückstandes ergab demnach die Richtigkeit der bei der Untersuchung des Sublimatrückstandes ausgesprochenen Ansicht, dass eine Zersetzung des unter I. beschriebenen Einleitungsproductes in der Weise stattgefunden hatte, dass ein Theil des gebildeten Chlorzink-Ammoniaks mit Wasser in Chlorammon und Zinkoxydhydrat umgesetzt worden war.

Ein fernerer Beweis, dass die Umsetzung in dieser Weise vor sich geht, wird auch durch die Untersuchung der mit Wasser entstehenden Zersetzungsproducte des Sublimates geliefert.

V. Untersuchung der Zersetzungsproducte des Sublimats mit Wasser.

Bei der Behandlung des Sublimats mit Wasser ging nur ein bedeutend geringerer Theil desselben in Lösung als beim

Sublimatrückstande. In der Lösung war nur Chlor und Ammoniak, nicht aber Zink nachweisbar, während das Ungelöste zum grössten Theile aus Zinkoxydhydrat bestand neben äusserst geringen Mengen Chlor; Ammoniak war auch hier nur in dem in Lösung gegangenen Theile vorhanden.

Der Umstand, dass bei der Zersetzung des Sublimates mit Wasser sämmtliches Zink in den Niederschlag geht, in der Lösung aber gar nicht mehr nachgewiesen werden kann, ist ein directer Beweis für die schon früher angenommene Zersetzung des Chlorzink-Ammons mit Wasser. Wäre auch nur ein kleiner Theil des Zinks in Lösung gegangen, so hätte angenommen werden müssen, dass er als Chlorzink im Sublimat enthalten sei, während im anderen Falle nur darin eine Erklärung gefunden werden kann, dass das Zink im Sublimat in Verbindung mit Chlor und Ammoniak als Chlorzink-Ammoniak vorhanden ist.

Die Analyse wurde in derselben Weise wie bei dem Sublimatrückstande ausgeführt.

Angewandt: 1,114 gr. Sublimat.
Ungelöst wurden auf gewogenem Filter erhalten: 0,558 gr.
Darin wurden gefunden: 0,490 gr. ZnO; diese entsprechen 0,393 gr. Zn. oder 35,27 % Zn.
Ferner: 0,024 gr. AgCl, welche 0.005 gr. Cl entsprechen, oder 0,44 % Cl
35,71 %.

Im Gelösten: 1,941 gr. AgCl; diese entsprechen 0,480 gr. Cl
oder 43,08 % Cl
Nach Seite 19 20,92 % NH_3
Im Ungelösten 35,71 %
99,71 %.

Die Anwesenheit von Spuren des Chlors im Ungelösten muss ebenfalls durch Bildung eines basischen Zinkchlorides erklärt werden.

Die hier geschilderten Vorgänge und die angeführten Analysen stehen im Widerspruch mit den Untersuchungen Kane's. Derselbe behauptet in seiner Arbeit, dass sich der

Körper, welchen man durch Glühen des Chlorzink-Ammoniaks $ZnCl_2 . 2NH_3$ erhält, nämlich $ZnCl_2 . NH_3$, in der Weise mit Wasser zersetzt, dass das Zinkchlorid-Ammoniak $ZnCl_2 . 2NH_3$ in Lösung geht, dagegen sich das Oxychlorür $ZnCl_2 . 6ZnO + 6H_2O$ als in Wasser unlöslich ausscheidet. Sollte dies wirklich der Fall sein, so könnte die Zersetzung nur nach folgender Gleichung stattfinden:

$$8ZnCl_2NH_3 + 12H_2O = ZnCl_2 . 2NH_3 \text{ (in Lösung)}$$
$$+ ZnCl_2 . 6ZnO . + 6H_2O \quad + 6NH_3HCl + 6HCl$$

Kane unterlässt es, darüber Aufklärung zu geben, was mit der überschüssigen Salzsäure, die sich bei dieser Art der Zersetzung nothwendig bilden muss, geschieht. Es ist wohl aber klar, dass das hier angenommene Oxychlorid $ZnCl_2 . 6ZnO + 6H_2O$ bei Gegenwart von freier Salzsäure unbedingt verändert werden wird, indem dieselbe vorhandenes Zinkoxyd in Zinkchlorid überführt; es müssten also mindestens bei weitem geringere Mengen von Zinkoxyd in diesem Oxychloride enthalten sein.

Aber vor Allem scheint der Umstand, dass Chlorzink-Ammoniak als solches in Lösung gehen soll, durch die vorliegenden Untersuchungen wohl vollständig widerlegt zu sein. Das hier mit Wasser zersetzte Sublimat ist ein Gemenge von Chlorzink-Ammoniak mit Chlorammon. Das in Wasser leicht lösliche Chlorammon ist natürlich auch unzersetzt in Lösung gegangen, dagegen hat sich das Chlorzink-Ammoniak vollständig mit Wasser in unlösliches Zinkoxydhydrat und leicht lösliches Chlorammon zerlegt, wofür die Analyse den klaren Beweis liefert. In Lösung konnte gar kein Zink nachgewiesen werden, dagegen bestand der Niederschlag bis auf Spuren von Chlor nur aus Zinkoxydhydrat, und die bei der Zersetzung des Sublimats mit Wasser gefundenen Procente für das Zink stimmen mit denjenigen bei der Pauschal-Analyse des Sublimats angegebenen überein.

(35,71 % Zn gefunden bei der Zersetzung mit Wasser gegen 36,17 %; 36,11 %; 35,24 %; 35,17 % gefunden bei der Pauschal-Analyse.)

Da die Resultate, welche sich bei der Zersetzung des Sublimates mit Wasser ergeben haben, lediglich eine Bestätigung der schon früher ausgesprochenen Annahme über die Zersetzung des Chlorzink-Ammoniaks sind; da ferner im Gegensatze zu den Untersuchungen Kane's, in Lösung gar kein Zink nachgewiesen werden kann; da auch nicht erklärt wird, was die frei gewordene Salzsäure für eine Wirkung ausübt, so ist klar, dass die Untersuchungen Kane's als auf einem Irrthum beruhend bezeichnet werden müssen, dass dagegen die Zersetzung von Chlorzink-Ammoniak mit Wasser in der hier angegebenen Weise stattfindet.

VI. Verbindungen des Ammoniaks mit Chlorcadmium.

Croft: The London a. Edinbourg philosophical magazine and Journal of Science July-Decembre 1842. Vol. 21, p. 355 On some salts of Cadmium.

Schüler: Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 87, 88, p. 43.

Ritter von Hauer: Sitzungsber. der Kais. Akad. Bd. XV. Mathem. naturwiss. Kl. 1855. I. 31. Vortrag über einige Cadmiumsalze.

Bei der grossen Aehnlichkeit, welche alle Zinkverbindungen mit den Cadmiumverbindungen haben, war anzunehmen, dass es auch möglich sei, eine dem Chlorzink-Ammoniak entsprechende Verbindung des Cadmiums, das Chlorcadmium-Ammoniak darzustellen und sie auch auf ähnliche Weise wie die Chlorzink-Ammoniak-Verbindung zu erhalten. Nun hat Croft bereits gefunden, dass wenn Ammoniakgas über wasserfreies Chlorcadmium geleitet wird, letzteres sechs Molecule des Gases absorbirt und damit die — allerdings sehr unbeständige — Verbindung $CdCl_2 . 6NH_3$ bildet. Derselbe Körper soll nach Schüler auch erhalten werden, wenn man eine Lösung von Chlorcadmium mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit versetzt und dann theilweise mit verdünnter Salzsäure sättigt; er behauptet zugleich, dass dieses dasselbe Salz sei, welches man durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung von Chlorcadmium in Ammoniak erhalte.

Ritter von Hauer hat bei diesem Verfahren jedoch einen Körper erhalten, der nur 2 Molecule Ammoniak enthielt.

Croft sagt ferner über die von ihm dargestellte Verbindung, dass sie beim Stehen an der Luft 4 Molecule Ammoniak verliere und in $CdCl_2 . 2NH_3$ übergehe. Da der Verlust von Ammoniak noch weiter geht, wenn das Salz bei erhöhter Temperatur getrocknet wird, so trocknete es Ritter von Hauer zwischen Fliesspapier und fand nun genau die Zusammensetzung $CdCl_2 . 2NH_3$.

Es kam jetzt darauf an, die Wirkung von trocknem Ammoniakgas auf Chlorcadmium bei Abwesenheit von Wasser zu untersuchen. Croft hat zwar schon angegeben, dass nach seinen Analysen der Körper 6 Molecule Ammoniak absorbirt, indessen erhält er statt 56,47 % NH_3, die er eigentlich der Formel nach erhalten müsste, nur 53,56 %. Er erklärt diesen Verlust dadurch, dass er sagt, während des Einleitens finde unter ziemlich starker Wärmeentwickelung ein bedeutendes Aufquellen des Chlorcadmiums statt, die aufgequollenen Theile umhüllen das noch unberührt von dem Ammoniak gebliebene Chlorcadmium und entziehen es so der Einwirkung des ersteren.

Da Croft demnach durch diese Art der Behandlung zu nicht genügenden Resultaten gelangt war, wurde versucht, auf die beim Zink angegebene Weise auch die Chlorcadmium-Ammoniak-Verbindung darzustellen.

B. Einwirkung des Ammoniaks auf geschmolzenes Chlorcadmium.

Es wurden 20 gr. Chlorcadmium in einer Retorte geschmolzen, und nun das Einleiten des Ammoniaks in derselben Weise, wie beim Zink beschrieben wurde, ausgeführt.

Das Chlorcadmium, eine sehr feinkörnige, sich feucht anfühlende Substanz von weisser Farbe mit schwachem Stich ins Rosa, schmolz zu einer beinahe klaren und durchsichtigen Flüssigkeit. Bei dem Einleiten des Ammoniaks wurde die geschmolzene Masse undurchsichtig und dickflüssig; gleich-

zeitig stiegen aus derselben dicke weisse Nebel auf, die sich an den kälteren Theilen der Retorte als ein weisses Sublimat absetzten. Die Bildung des letzteren fand in so reichlichem Maasse statt, dass die gewonnene Menge Sublimat hinreichend zur Untersuchung war, während beim Chlorzink das Einleitungsproduct erst im Sublimirkolben behandelt werden musste, bis es eine zur Verarbeitung genügende Menge Sublimat gab. Die Untersuchung von nur zwei Körpern war daher hier nothwendig: erstens diejenige von dem in der Retorte verbliebenen Rückstande und zweitens die des Sublimats. Letzteres wurde zuerst analysirt, um einer etwaigen Zersetzung durch Wasseranziehung vorzubeugen.

I. Das Sublimat.

Das Cadmium wurde, wie früher das Zink, aus salpetersaurer Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt; da der erhaltene Niederschlag von kohlensaurem Cadmium sehr schwer auszuwaschen war, wodurch ein nicht unerheblicher Gewichtsverlust bedingt wurde, so wurde nach der in Rose's Mineralchemie angegebenen Methode kohlensaures Kali zur Fällung benutzt. Es gelang jedoch auch hier nicht, zwei übereinstimmende Resultate zu erhalten, und es wurde daher das Cadmium titrimetrisch bestimmt, indem eine abgewogene Menge der Substanz in Salpetersäure gelöst, und aus der Lösung das Cadmium durch Kaliumcarbonat gefällt wurde. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wurde sodann in einem Becherglase mit einer bekannten Menge von Normalsalzsäure im Ueberschuss übergossen, die Lösung gekocht, bis die Kohlensäure entwichen war, und nun der Ueberschuss der Säure mit Normallauge zurücktitrirt.

Die Bestimmung des Ammoniaks wurde in der beim Zink geschilderten Weise versucht. Da aber das bei der Behandlung mit Kalilauge entstehende Cadmiumoxydhydrat im Ueberschusse der ersteren nicht löslich ist, so wurde durch den Niederschlag, der beim Erwärmen des Siedekolbens heftig emporgeschleudert wurde, Flüssigkeit aus dem Siedekolben durch das seitliche Ableitungsrohr in die Normalsäure ge-

stossen. Es wurde daher die gewöhnliche Methode der Ammoniak-Bestimmung durch Platinchlorid angewendet Eine abgewogene Menge des Sublimats wurde in Salzsäure gelöst, Platinchlorid im Ueberschusse zugesetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Die trockne Masse wurde mit Alkohol und Aether aufgenommen, abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet. Nach dem Trocknen wurde entweder das Filter mit dem Ammoniumplatinchlorid gewogen und die Menge des Ammoniak aus dem erhaltenen Ammoniumplatinchlorid berechnet, oder das Filter mit dem Ammoniumplatinchlorid wurde geglüht, und aus dem Gewichte des zurückbleibenden Platins die Menge des Ammoniaks berechnet.

Das Chlor wurde auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

2 Analysen α und β.

Cadmium-Bestimmung:

α. 0,340 gr. Substanz verbrauchten 3,2 ccm. Normalsäure; diese entsprechen 0,1792 gr. Cd oder 52,70 % Cd.

β. 0,306 gr. Substanz verbrauchten 2,85 ccm. Normalsäure; diese entsprechen 0,1596 gr. Cd oder 52,15 % Cd.

Chlor-Bestimmung:

α. 0,415 gr. Substanz gaben 0,5465 gr. AgCl; diese entsprechen 0,135 gr. Cl oder 32,53 % Cl.

β. 0,360 gr. Substanz gaben 0,4675 gr. AgCl; diese entsprechen 0,1156 gr. Cl oder 32,11 % Cl.

Ammoniak-Bestimmung:

α. 0,368 gr. Substanz gaben 0,705 gr. $PtCl_4 + 2NH_4Cl$; diese entsprechen 0,0537 gr. NH_3 oder 14,62 % NH_3.

β. 0.407 gr. Substanz gaben 0,345 gr. metall. Pt; diese entsprechen 0,0594 gr. NH_3 oder 14,61 % NH_3.

Danach stellt sich das Verhältniss zwischen $Cd : Cl : NH_3$ wie $0,47 : 0,86 : 0,903$ oder wie $1 : 2 : 2$.

Als Formel ergiebt sich daher:

$$CdCl_2 + 2NH_3.$$

Auf Grund derselben würde die procentische Zusammensetzung des Körpers sein:

Berechnet:	Gefunden:	
51,61 % Cd	52,70 %	52,15 %
32,71 % Cl	32,53 %	32,11 %
15,66 % NH_3	14,62 %	14,61 %
99,98 %	99,85 %	98,87 %

Das hier dargestellte Sublimat ist demnach derselbe Körper, welchen Croft erhalten hatt, als er Ammoniakgas über trocknes kaltes Chlorcadmium leitete. Das hierbei zuerst entstehende Product war $CdCl_2 . 6NH_3$, beim Stehen an der Luft wurde es unter Abgabe von 4 Moleculen Ammoniak zu dem Körper $CdCl_2 . 2NH_3$.

Ritter von Hauer, der eine Auflösung von Chlorcadmium in Ammoniak mit Salzsäure versetzte, hat bei der Analyse des sich aus der Lösung abscheidenden Körpers folgendes Resultat gefunden:

Cd	51,64 %
Cl	32,21 %
NH_3	16,15 %
	100,00 %

Abgesehen von einer Differenz von 1½ % im Ammoniakgehalt ist dieser von Hauer dargestellte Körper übereinstimmend in seiner Zusammensetzung mit dem hier gefundenen.

Demnach hat die Behandlung von geschmolzenem trocknen Chlorcadmium mit Ammoniak zu demselben Resultate geführt, welches erhalten wird, wenn trocknes Chlorcadmium in der Kälte mit Ammoniakgas behandelt wird, oder auf nassem Wege, indem man entweder eine heisse Lösung von Chlorcadmium in Ammoniakflüssigkeit erkalten lässt, oder eine Auflösung von Chlorcadmium in Ammoniakflüssigkeit mit Salzsäure versetzt.

Es geht also aus dieser Arbeit hervor, dass, wenn Chlorcadmium auf ähnliche Weise wie Chlorzink behandelt wird, dann auch ein ähnlicher Körper dargestellt werden kann, während

aber das beim Zink erhaltene Einleitungsproduct sich theilweise mit Wasser in Zinkoxydhydrat und Chlorammon umsetzte, wodurch die Darstellung vollständig reinen Chlorzink-Ammoniaks von der Formel $ZnCl_2 . 2NH_3$ gehindert wurde, konnte bei dem Chlorcadmium dieser Fehler vermieden werden, da sich das Sublimat des letzteren bald beim Einleiten bildete. Daraus erklärt es sich, dass das sublimirte Chlorcadmiumammoniak von Chlorammon vollständig frei war.

Die Bildungsweise dieses Körpers macht die Existenz der entsprechenden Verbindung im Sublimat des Chlorzinks noch wahrscheinlicher.

II. Der Rückstand.

Es ist bereits hervorgehoben worden, dass die Entwickelung weisser Nebel beim Einleiten des Ammoniakgases in geschmolzenes Chlorcadmium bei weitem reichlicher stattfand, als bei dem Einleiten desselben Gases in geschmolzenes Chlorzink. Dabei war aber nicht die hohe Temperatur nothwendig, welche beim Chlorzink angewendet werden musste, um das Sublimat zu erzeugen. Diese Verschiedenheiten können nur darin ihre Ursache haben, dass das Cadmium als solches wie auch seine Chlorverbindung leichter destillirbar sind, wie das Zink und das Chlorzink. Als das Ammoniakgas in das geschmolzene Chlorcadmium geleitet wurde, verflüchtigte sich daher, da die Temperatur, bei welcher das Chlorcadmium im Schmelzzustande erhalten wurde, bereits genügte, das sich bildende Sublimat sogleich. Nur so ist erklärlich, dass das in der Retorte zurückgebliebene Chlorcadmium nach dem Einleitungsprocess seiner chemischen Natur nach beinahe gar keine Veränderung zeigte. Es wurde nämlich beim Kochen grösserer Mengen desselben mit Kalilauge Curcumapapier nur schwach gebräunt, ein Zeichen, dass es zwar noch Spuren von Ammoniak enthielt; indessen waren dieselben so gering, dass sie quantitativ nicht mehr bestimmt werden konnten.

Die Analyse des Rückstandes gab folgende Resultate:

2 Analysen:

Cadmium-Bestimmung.

α. 0,316 gr. Substanz verbrauchten 3,3 cm. Normalsäure; diese entsprechen 0,1848 gr. Cd oder 58,48 % Cd.

β. 0,279 gr. Substanz verbrauchten 2,9 cm. Normalsäure; diese entsprechen 0,1624 gr. Cd oder 58,20 % Cd.

Chlor-Bestimmung.

α. 0,300 gr. Substanz gaben 0,4553 gr. AgCl; diese entsprechen 0,1126 gr. Cl oder 37,33 % Cl.

0,3085 gr. Substanz gaben 0,4653 gr. AgCl; diese entsprechen 0,1151 gr. Cl oder 37,27 % Cl.

Wasser-Bestimmung.

0,568 gr. Substanz verloren bei 100° 0,0195 gr. oder 3,43 %.

Nach dieser procentischen Zusammensetzung ergiebt sich das Verhältniss zwischen

$Cd : Cl : NH_3$ wie 0,52 : 1,04 : 0,19 oder wie 27 : 54 : 10.

Die entsprechende Formel würde demnach sein:

$$27CdCl_2 + 10H_2O,$$

während die Formel für das frisch dargestellte, aus Wasser auskrystallisirte Chlorcadmium $CdCl_2 + 2H_2O$ ist. Es würde demnach die Formel für den untersuchten Körper ausdrücken, dass er sein Krystallwasser beim Schmelzen abgegeben hat, dann aber während des Stehens in nicht dicht schliessendem Gefässe wieder Wasser aus der Luft angezogen hat, das hier zwischen $\frac{1}{5}$ und $\frac{1}{6}$ der Menge des Krystallwassers schwankt.

Auf Grund obiger Formel würde sich die Zusammensetzung des untersuchten Körpers folgendermassen gestalten:

Berechnet:		Gefunden:	
		α.	β.
59,05 %	Cd	58,48 %	58,20 %
37,43 %	Cl	37,33 %	37,27 %
3,51 %	H_2O	3,43 %	3,43 %
99,99 %		99,24 %	98,90 %

C. Verbindungen des Ammoniaks mit Nickelchlorür.

Würtz, Dictionnaire de chimie. 2. Bd. p. 538. Paris 1873.
Pogg. Ann. T. 20, p. 155. H. Rose 1830.
Berzelius. V. Aufl. 3. Bd. Leipzig 1856. p. 657. Lehrbuch der Chemie.

Nach H. Rose absorbirt wasserfreies Chlornickel auf 100 Theile Salz 78,4 Theile Ammoniak, entsprechend der Formel $NiCl_2 . 6NH_3$. In Wasser löst sich diese Verbindung nicht vollständig auf, sie giebt damit eine bläuliche Flüssigkeit und unlösliches Nickeloxydhydrat. Beim Glühen verliert sie Ammoniak und Chlorammon und hinterlässt ein Gemenge von Nickelchlorür und metallischem Nickel.

Nach Erdmann erhält man dieselbe Verbindung, wenn man Nickelchlorür in warmer Ammoniakflüssigkeit auflöst und Alkohol zu der Lösung setzt, oder die Lösung erkalten lässt.

Ueber das Verhalten von Ammoniakgas auf heisses trockenes Nickelchlorür lagen noch keine Untersuchungen vor, und es wurde daher in gleicher Weise, wie bei Zink und Cadmium versucht, in geschmolzenes Chlornickel Ammoniakgas einzuleiten.

Chlornickel enthält 6 Molecule Krystallwasser, in denen es beim Erwärmen schmilzt; ist dasselbe jedoch verdampft, und die Temperatur hoch genug, so sublimirt es ohne zu schmelzen. Die schön smaragdgrün gefärbten Krystalle wurden durch den Verlust des Krystallwassers zu einer zusammengeballten gelben trocknen Masse, die trotz dreistündigen Einleitens von Ammoniakgas in der Wärme unverändert blieb.

Es ist demnach die bei Zink und Cadmium angegebene und dort mit Erfolg angewendete Methode des Einleitens von Ammoniakgas auf Chlornickel nicht anwendbar, da die Sublimation des Chlornickels jede chemische Einwirkung des Ammoniaks auf dasselbe hindert.

Resultate:

Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf geschmolzenes Chlorzink ist als constantes Product der Körper $2ZnCl_2 . 3NH_3$ erhalten worden.

In der Rothglut zerfällt derselbe nahezu in

$$ZnCl_2 . 2NH_3 + ZnCl_2 + NH_3,$$

wenn nicht durch Wasseranziehung bereits eine Zersetzung desselben stattgefunden hat.

Mit Wasser zerfällt der Körper $ZnCl_2 . 2NH_3$ in $Zn(OH)_2$ und NH_4Cl.

Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf geschmolzenes Chlorcadmium erhält man einen Körper von der Zusammensetzung $CdCl_2 . 2NH_3$. Derselbe scheidet sich sogleich beim Einleiten des Gases aus. Das in der Retorte zurückbleibende Chlorcadmium ist in chemischer Beziehung nicht verändert.

Durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf heisses Chlornickel entsteht keine Verbindung, da letzteres nach Verlust seines Krystallwassers ohne zu schmelzen sublimirt.

Vita.

Ich, Carl Olbricht, wurde am 27. September 1857 hierselbst als Sohn des Postsecretairs Albert Olbricht und seiner Ehefrau Bertha, geb. Hentschel, geboren.

Ich besuchte die unteren Klassen des Elisabetans, trat später in das hiesige Real-Gymnasium am Zwinger ein und verliess dasselbe Michaelis 1876 mit dem Zeugniss der Reife.

Von dieser Zeit an widmete ich mich auf der hiesigen Universität dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie. Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Docenten: Bobertag, F. Cohn, Dilthey, Dorn, Grube, Gabriel, Löwig, Meyer, Oginski, Poleck, von Richter, Roemer.

Sieben Semester hindurch habe ich in dem chemischen Laboratorium des Königl. pharmaceutischen Institutes unter Leitung des Herrn Professor Poleck und vier Semester in dem Königl. mineralogischen Universitäts-Museum unter Leitung des Herrn Geh. Bergrathes Professor Roemer praktisch gearbeitet.

Allen genannten Herren, besonders aber den Herren Professor Poleck und Geh. Rath Roemer fühle ich mich zum grössten Danke verpflichtet.

Thesen.

1. Die Verbindungen, welche beim Durchleiten von Ammoniak durch geschmolzenes Chlorzink und Chlorcadmium entstehen, können als Substitutionsproducte des Chlorammons angesehen werden.
2. Die Behauptung Kane's, dass sich die Verbindung $ZnCl_2 . 2NH_3$ in Wasser unzersetzt löst, ist unrichtig. Vielmehr wird dieselbe hierbei in Zinkoxydhydrat und Chlorammon zersetzt.
3. Die Natur der Bindung des Sauerstoffes in der Aldehydgruppe CHO ist noch nicht genügend aufgeklärt.
4. Ein gründlicher Unterricht in den Naturwissenschaften ist auf allen höheren Lehranstalten nothwendig, nicht nur um die Jugend mit unentbehrlichen positiven Kenntnissen auszurüsten, sondern vor Allem deshalb, weil ohne einen solchen der höchste Zweck der Schule — eine harmonische Ausbildung aller geistigen Kräfte — nicht erreicht werden kann.